Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.4
page 79-90 ,winter 2022

Poly(Vinyl Ferrocene)/Hydroxyl Terminated Polybutadiene (PVF/HTPB) Blend as a Catalyst: Preparation, Characterization, and Comparison

Artin Maleki, Abbas Kebritchi*, Amin Amini

Chemical Engineering Department, Imam Hossein Comprehensive University, Tehran, Iran

Abstract

Research Subject: Among the burning rate catalysts (BRCs), ferrocene-based ones have shown better performance; but show volatility problem. Therefore, the use of ferrocene derivatives in order to make compatible with hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) prepolymer, is a novel trend which is recently interested in the related researches.

Research Approach: In this research, at first, vinyl ferrocene monomer (VFM) were in-situ homopolymerized to prepare poly(vinyl ferrocene) (PVF) in the presence of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) prepolymer at three different conditions (with and without BPO as initiator and different amounts of VFM). Then, blend of PVF/HTPB were characterized using FT-IR, ^{1}HNMR and GPC analyzes. In the second part, energetic composites containing PVF/HTPB blend were prepared and thermal properties of prepared samples investigated and compared with energetic composites containing conventional catalysts using TGA.

Main Results: The GPC results showed that the main peak was larger and wider due to the increase in the average molecular weight of PVF/HTPB blend. Comparison of thermal analysis showed that energetic composites based on PVF/HTPB blend catalyst perform better than common catalysts and more reduces the AP decomposition temperature. PVF/HTPB blend act as a potential BRC in energetic composites in which migration problem reduce due to in-situ blending of VFM to HTPB.

key words

Burning rate catalysts

Ferrocene

Vinyl ferrocene

Ferrocene based catalyst

Energetic composite

*To whom correspondence should be addressed:
a.kebritchi@ippi.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال پنجم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۰ ، صفحه ۹۰-۷۹

آلیاژ پلی(وینیل‌فروسن) /پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (PVF/HTPB) به‌عنوان کاتالیزور: تهیه، شناسایی و مقایسه

آرتین ملکی، عباس کبریت‌چی*، امین امینی

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیـــــده

موضـوع تحقیـق: در میـان کاتالیزورهـای نـرخ سـوزش (BRCs) در کامپوزیت‌هـای پرانـرژی، کاتالیزورهـای بـر پایـه فروسـن عملکـرد بهتـری داشـته ولـی دارای مشـکلاتی همچـون فراریـت اسـت. از ایـن رو اسـتفاده از مشـتقات فروسـنی بـا هـدف سـازگارکردن بـا پیش‌پلیمـر پلی‌بوتـادی‌ان خاتمه‌یافتـه بـا هیدروکسـیل (HTPB) اخیـراً در پژوهش‌هـای مرتبـط بـا ایـن حـوزه مـورد توجـه قـرار گرفتـه اسـت.

روش تحقیـق: در ایـن پژوهـش در بخـش اول، مونومـر وینیل‌فروسـن (VFM) در سـه شـرایط مختلـف (بـا و بـدون بنزوئیل‌پراُکسـید (BPO) به‌عنـوان آغازگـر و بـا درصدهـای مختلـف مونومـر وینیل‌فروسـن) در حضـور HTPB، به‌صـورت درجـا پلیمـری شـده تـا پلی(وینیـل فروسـن) (PVF) تهیـه شـود. سـپس آلیاژهـای PVF/HTPB حاصـل بـا اسـتفاده از آزمون‌هـای FT-IR، ^{1}H NMR و GPC شناسـایی شـدند. در بخـش دوم ایـن پژوهـش، کامپوزیت‌هـای پرانـرژی حـاوی آلیـاژ PVF/HTPB تهیـه و خـواص حرارتـی آن‌هـا توسـط آزمـون TGA بـا کامپوزیت‌هـای پرانـرژی حـاوی کاتالیزورهـای رایـج مقایسـه شـد.

نتایـج اصلـی: نتایـج GPC نشـان داد کـه قلـه اصلـی بزرگ‌تـر و پهن‌تـر شـده اسـت کـه به‌علـت افزایـش میـزان متوسـط وزن مولکولـی در آلیـاژ PVF/HTPB باشـد. نتایـج حاصـل از مقایسـه حرارتـی نشـان داد کـه کامپوزیت‌هـای پرانـرژی برپایـه آلیـاژ PVF/HTPB نسـبت بـه کاتالیزورهـای مرسـوم عملکـرد بهتـری داشـته و دمـای تجزیـه آمونیوم‌پرکلـرات (AP) را بیشـتر کاهـش داده اسـت. آلیـاژ PVF/HTPB به‌عنـوان کاتالیـزور نـرخ سـوزش در کامپوزیت‌هـای پرانـرژی عمـل می‌کنـد به‌نحـوی کـه بـه رفـع مشـکل مهاجـرت نیـز بـه سـبب آلیاژسـازی درجـا VFM بـه HTPB کمـک کنـد.

کلمـات کلیـدی

کاتالیزورهای نرخ‌سوزش

فروسن

وینیل‌فروسن

کاتالیزور فروسنی

کامپوزیت پرانرژی

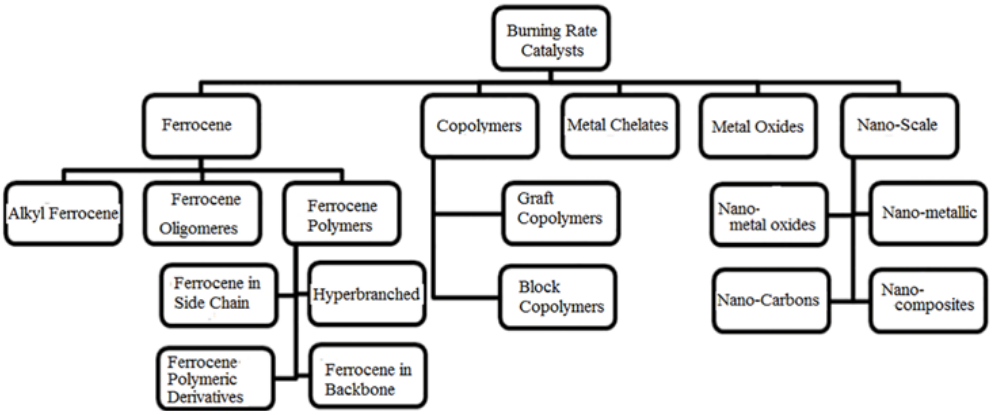
*مسئول مکاتبات:
a.kebritchi@ippi.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۱ مقدمه

کامپوزیت‌های پرانرژی مرکب با دود کم و نرخ سوزش بالا شامل حدود ۷۰-۷۵٪ اکسیدکننده، ۲۰-۲۵٪ سوخت فلزی و ۲-۱۰٪ کاتالیزور نرخ سوزش هستند [۱,۲]. در فرمول‌بندی کامپوزیت‌های پرانرژی، اجزای جامد با پلیمر مخلوط می‌شوند که در ادامه برای دست‌یابی به شبکه الاستومری، قالب‌گیری و پخت صورت می‌گیرد. چسب پلیمری از طریق آغشته‌سازی اجزای جامد، فضای خالی از حفره‌ای را فراهم می‌سازد که به فرمول‌بندی اجازه می‌دهد تا بتواند در بدنه‌های بزرگ و غیرعادی قالب‌گیری شود. رایج‌ترین چسب استفاده شده تاکنون، پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (Hydroxyl Terminated Polybutadiene) است که قابلیت تشکیل اتصالات عرضی با ایزوسیانات به‌منظور دستیابی به شبکه پلی‌یورتانی را دارد. از مشخصه‌های کامپوزیت پرانرژی مرکب جامد ایده‌آل نمای فشار پایین و پایداری نرخ سوزش است [۳]. روش مناسب برای افزایش نرخ سوزش کامپوزیت پرانرژی استفاده از کاتالیزور نرخ سوزش است [۴]. به‌طور کلی انواع مختلفی از کاتالیزورهای نرخ سوزش مانند ذرات نانو فلزی [۵-۷]، اکسیدهای فلزی واسطه (Transition Metal Oxides) [۸-۱۰]، کی‌لیت‌های فلزی (Metal Chelates) [۱۱] و فروسن (Ferrocene) [۱۲-۱۴] بر پایه پلیمر وجود دارند. نانوذرات فلزی با مساحت سطح زیاد، دارای انرژی سطح بالایی بوده که می‌توانند نرخ سوزش را افزایش دهند. اکسیدهای فلزی واسطه دارای روش تهیه آسان و قیمت پایین هستند اما در بالا بردن نرخ سوزش به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای ناتوان هستند، درحالی‌که کی‌لیت‌های فلزی مانند کی‌لیت‌های مس یا آهن ویژگی‌های مناسبی از خود نشان داده و قابلیت افزایش نرخ سوزش را به‌طور قابل ملاحظه‌ای دارند. در میان کاتالیزورهای نرخ سوزش، پایه فروسنی‌ها یکی از بیشترین و رایج‌ترین کاتالیزورهای قابل استفاده در کامپوزیت پرانرژی به علت توزیع میکروسکوپی یکنواخت، قابلیت اشتعال مناسب و سازگاری با بایندرها هستند [۱۵,۱۶]. افزودنی‌های شناخته‌شده، خواص احتراقی کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب را با واکنش با بایندر و اکسیدکننده تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۷-۱۹]. کاتالیزورها عموماً دو نوع هستند، به عبارت دیگر آن‌هایی که سرعت سوزش کامپوزیت پرانرژی را افزایش می‌دهند (کاتالیزور) و آن‌هایی که سرعت سوزش را کاهش می‌دهند (اصلاح‌کننده). کیشور و همکارانش دریافتند [۲۰] که تجزیه و نرخ سوزش کامپوزیت‌های پرانرژی با غلظت مشخصی از کاتالیزور بالا می‌رود و از طرف دیگر با کاهش آن‌ها میزان تأثیرات کم می‌شود. هرچند عموم کاتالیزورها، کاتالیزورهای تاثیرگذار هستند و به‌طور عمده استفاده می‌شوند، اما کاتالیزورهای فروسنی و مشتقات آن بسیار موثرتر از مابقی آن‌ها است؛ به‌طوری که نرخ سوزش را تا ۲۰٪ افزایش می‌دهند [۲۱,۲۲]. با توجه به مطالعات انجام شده، انواع کاتالیزور نرخ‌سوزش کامپوزیت‌های پرانرژی و زیربخش‌های هر یک در نگاه کلی به‌صورت شکل (۱) قابل تقسیم‌بندی است [۲۳].

فروسن جامد قرمز رنگی است که از همان ابتدای کشف در دهه ۱۹۵۰ به‌عنوان کاتالیزور کامپوزیت پرانرژی به کار گرفته شد. فروسن عملکرد بهتری نسبت به ترکیبات فلزی دیگر از خود نشان داد. فروسن نرخ‌سوزش بالاتری داشت و می‌توانست به‌طور موثر در غلظت‌های بالاتر همگام با افزایش نرخ‌سوزش استفاده شود. اما به سبب فراریت فروسن، کامپوزیت‌های پرانرژیی حاوی فروسن در طول انبارش و با گذشت زمان دچار تغییراتی در فرمول‌بندی کامپوزیت پرانرژی می‌شوند که در نتیجه آن خواص مکانیکی و بالستیکی کامپوزیت پرانرژی افت می‌کرد. بنابراین تلاش‌ها به سمت ساخت ترکیبات جدیدی از فروسن متمرکز شد [۲۳]. با توجه به مشکلات موجود در استفاده از فروسن و با درنظر گرفتن این موضوع که ساختار اصلی تأثیرگذار در نرخ سوزش خود فروسن است، تهیه مشتقاتی از



شکل ۱ انواع کاتالیزورهای نرخ‌سوزش کامپوزیت‌های پرانرژیی جامد مرکب.
Figure 1.Types of burning rate catalysts for high energetic composites.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

فروسن که دارای خواص مطلوب برای استفاده در کامپوزیت پرانرژی باشد مدنظر قرار گرفت.
الف) برای گریز از مسئله فراریت فروسن تهیه مشتقاتی از فروسن با جرم مولکولی بالا که دارای فراریت کمتری هستند یکی از راهکارهای به‌کار رفته بوده است [۲۴].
ب) برای حل مسئله حلالیت و توزیع مولکولی مناسب در ساختار کامپوزیت پرانرژی استفاده از مشتقات مایع که دارای پخش مناسب و توزیع مولکولی است بهترین راه‌حل به نظر می‌رسد. این دسته از مشتقات علاوه بر نقش کاتالیزوری می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده در ساختار کامپوزیت پرانرژی استفاده شود.
در این پژوهش، در ادامه بررسی‌های پیشین در گامی جدید سعی شد پلی‌وینینل فروسن در حضور HTPB به‌صورت درجا سنتز شده و اثر حضور آن در کامپوزیت پرانرژی با کاتالیزورهای متداول مقایسه شود.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

در این پژوهش از رزین HTPB با وزن مولکولی g/mol ۳۲۰۰±۵۰۰، عدد هیدروکسیل mg KOH/g $۳۸/۱۰۲^{-۳}$ و گرانروی Pa.s ۵/۲۶ در دمای ۳۰ °C و از AP با اندازه ۳۳ µm -۲۷ هر دو تهیه‌شده از صنعت، از بنزن با جرم مولکولی g/mol ۷۸/۱۱ به‌عنوان حلال، از بنزوییل پروکساید (BPO) به‌عنوان آغازگر و از پودر وینیل‌فروسن تهیه‌شده از مرک استفاده شده است.

۲-۲ روش‌ها

مخلوط کاتالیزور وینیل‌فروسنی و پیش‌پلیمر HTPB (HTPB+VF):

در ابتدا مقدار ml ۱۰ از بنزن به‌عنوان حلال، ۰/۰۴۶۹ گرم از آغازگر بنزوییل پراکسید (BPO) به‌طور دقیق توزین شده و به داخل بشر ریخته می‌شوند و حل می‌شود. به محلول همگن‌شده ۳ گرم پیش‌پلیمر HTPB اضافه می‌شود. بعد از اضافه شدن پیش‌پلیمر، وینیل‌فروسن به محلول اضافه شده و موجب تغییر رنگ (قرمز-قهوه ای) آن می‌شود. برای یک‌دست شدن محلول موردنظر باید آن را روی گرم‌کن-همزن مغناطیسی و در دمای ۷۵ °C قرار داد. پس از اطمینان از اختلاط کامل HTPB و همگن‌شدن کامل محلول، ماده موردنظر به مدت ۲۴ ساعت تحت گاز نیتروژن قرارداده می‌شود؛ به‌صورتی که گاز نیتروژن از یک سمت وارد و از سمت دیگر خارج شود. همچنین محلول برای داشتن شرایط دمایی یکسان داخل حمام روغن قرار می‌گیرد تا دمای آن ثابت بماند. در نهایت محلول با متانول چندین بار شسته شده و برای خالص‌سازی در آون تحت خلأ قرار می‌گیرد.

۲-۳ روش آزمون

سه نمونه مختلف شامل مخلوطی از کاتالیزور وینیل‌فروسنی با HTPB مطابق روشی که بیان شد، تهیه می‌شود. مشخصات نمونه‌ها در جدول (۱) قابل مشاهده است. همچنین نمونه‌های کامپوزیت پرانرژی فرموله شده با استفاده از کاتالیزور وینیل‌فروسنی در

جدول ۱ درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده در نمونه‌های تهیه‌شده
Table1. Percentage by weight of components in prepared samples.

Compounds			Sample 01	Sample 02	Sample 03
Type of Material	Parts	Row	Amount	Amount	Amount
Benzene (ml)	Solvent	1	10	10	10
BPO (g)	Initiator	2	0	0.0469	0.0469
HTPB (g)	Resin	3	3	3	3
Vinyl ferrocene (g)	Catalyst	4	0.064	0.064	0.10

جدول ۱ درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده در نمونه‌های تهیه‌شده
Table2. Percentage by weight of components in prepared samples.

Sample code	HTPB (%)	AP (%)	ZnO (%)	Catalyst containPVF/ HTPB blend (%)	Catalyst contain ferrocene (%)
Sample 04	10	90	-	-	-
Sample 05	10	88	2	-	-
Sample 06	10	88		-	2
Sample 07	10	88	-	2	-

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

جدول (۲) قابل مشاهده است.

۲-۳-۱ آزمون طیف‌سنجی FT-IR

در اندازه‌گیری به روش FT-IR، یکتایی فرکانس جذب برای هر پیوند باعث می‌شود که بتوان از طیف‌سنجی فروسرخ به‌عنوان روشی قدرتمند برای تعیین ترکیبات شیمیایی، ساختار مولکولی و شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی استفاده کرد. دستگاه FT-IR Spectrum100 ساخت شرکت پرکین المر آمریکا است.

۲-۳-۲ آزمون طیف‌سنجی ^{1}H NMR

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) بر اساس اندازه‌گیری تابش الکترومغناطیسی در ناحیه فرکانس رادیویی تقریباً Mhz ۶۰۰-۴ بنا شده است. برخلاف جذب بنفش، مرئی و فروسرخ، هسته اتم‌ها به جای الکترون‌های بیرونی در فرایند جذب درگیرند. طیف ^{1}H NMR نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Bruker Spectrophotometer با فرکانس Mhz ۵۰۰ در حلال کلروفرم دوتره‌شده ($CDCl_3$) اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۳ آزمون حرارتی وزن‌سنجی گرمایی (TGA)

آزمون TGA روشی برای بررسی و کشف نحوه رفتار یک ماده در مقابل حرارت است. روش استفاده بدین صورت است که مقدار کمی از ماده موردنظر را در دستگاه قرار داده و دستگاه به‌تدریج و به‌صورت تناوبی به ماده حرارت می‌دهد. مقدار ماده‌ای که در دستگاه قرار می‌گیرد معمولاً در حد چند میلی‌گرم است. در کنار این دستگاه، کامپیوتری قرار می‌گیرد که داده‌ها را تحلیل می‌کند. دستگاه، جرم نمونه را در دماهای مختلف در حافظه خود ثبت می‌کند و در نهایت داده‌ها بر روی نمودار رسم می‌شود. برای این آزمون از دستگاه SDT Q600 ساخت شرکت TA Instruments استفاده می‌شود.

۲-۳-۴ آزمون سوانگاری ژل‌تراوایی (GPC)

امروزه برای تعیین توزیع وزن مولکولی، این روش GPC از همه روش‌های دیگر بیشتر استفاده شده است. روش سوانگاری ستونی ممکن است برای به دست آوردن اجزای وزن مولکولی نزدیک به هم مورد استفاده قرار گیرد. عمل تفکیک بر روی ستون پرشده با موادی که دارای خلل‌وفرج بسیار زیاد هستند، انجام می‌شود که مولکول‌های پلیمر را بر اساس اندازه آن‌ها جدا می‌کند، پدیده‌ای که بیشتر به‌عنوان مولکولی بیان می‌شود. دستگاه مورد استفاده در این آزمون و جداسازی GPC2000، ساخت شرکت Waters آمریکا است.

۳ نتایج و بحث

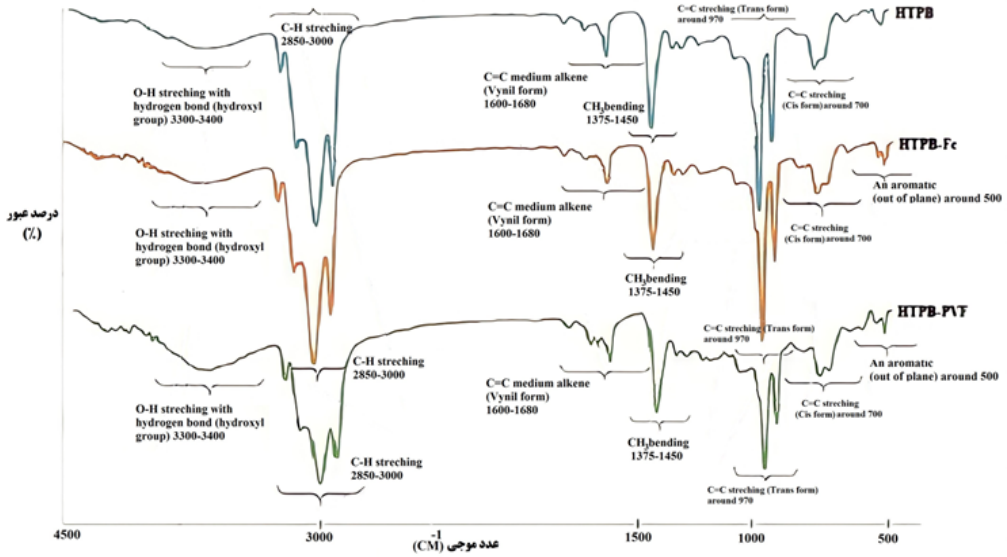
۳-۱ بررسی طیف‌های مربوط به آزمون طیف‌سنجی FT-IR

در این پژوهش از سه نمونه مخلوط وینیل‌فروسن تهیه‌شده با HTPB با توجه به تکرار در آزمایش‌ها و آزمون‌ها نمونه شماره ۲ که دارای نتایج بهتری در آزمون‌ها بوده است انتخاب شده و نتایج مربوط به آن تحلیل و تفسیر شده است.

در شکل (۲) و جدول (۳) قسمت‌های اصلی مربوط به طیف مخلوط کاتالیزوری وینیل‌فروسنی با HTPB بررسی و با طیف نمونه مخلوط کاتالیزوری فروسنی و نمونه طیف رزین HTPB مقایسه شده است.

۳-۲ بررسی طیف‌های مربوط به آزمون طیف‌سنجی ^{1}H NMR

شکل‌های (۳) و (۴) طیف ^{1}H NMR سه نمونه HTPB،



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه‌های HTPB، مخلوط وینیل‌فروسنی و مخلوط فروسنی

Figure 2. FT-IR spectrum of HTPB samples, vinyl ferrocene mixture and ferrocene mixture.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۳ مشخصات و موقعیت پیوندها در طیف FT-IR مربوط به سه نمونه سنتزی

Table3. The characteristics and position of the bonds in the FT-IR spectrum correspond to three synthetic samples

Row	Characteristics		Bond Position (cm^{-1})				
	Related group	Related link	Sample code			Reference	
			HTPB+VF (06)	HTPB+F_c (05)	HTPB	[26]	[25]
1	Hydroxyl	Tensile OH with hydrogen bonding	3570	3561	3540	3300-3400	3268-3347
2	Cis	Stretching C=C	728	730	735	Near 700	716-821
3	Trans	Stretching C=C	968	968	970	Near 970	857-968
4	Vinyl	Stretching C=C	1645	1644	1640	1600-1660	1640
5	Alkane	Stretching C-H	3010	3010	2990	-	2926-2990
6	Methyl	Bending CH_3	1410	1410	1400	-	1425-1450
7	-	Aromatic	490	490	-	-	492-494

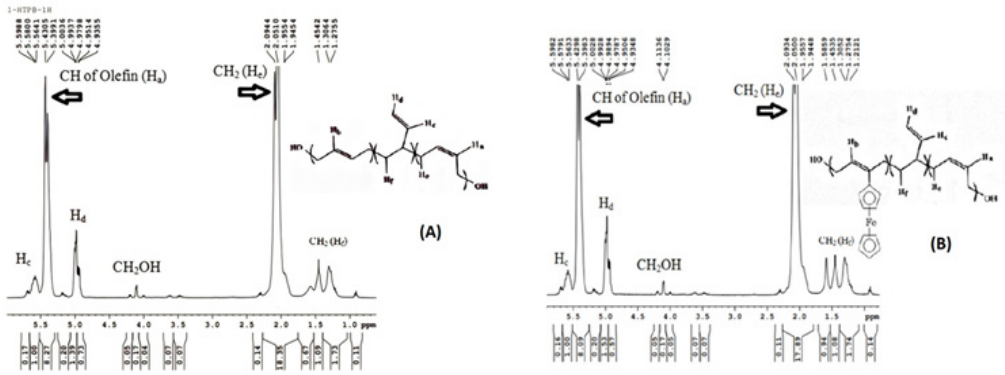
HTPB+Fc و HTPB+PVF را در حلال کلروفرم ($CDCl_3$) نشان می‌دهد. با استناد به مراجع قله‌های ناحیه ۵/۱ تا ۵/۵ ppm مربوط به پروتون‌های اولفینی (H_a) و اولفینی وینیلی (H_c و H_d) هستند. همچنین قله‌های ناحیه ۴/۲ تا ۴/۱۱ ppm نیز مربوط به گروه $-CH_2OH$ است که بسته به این که این گروه در انتهای زنجیر به آرایش‌های مختلف سیس، ترانس و وینیل متصل باشد، سه قله جدا از هم را نشان می‌دهد (قله ppm ۴/۱ مربوط به $-CH_2OH$ متصل به وینیل و قله اطراف ۴/۱۲ مربوط به $-CH_2OH$ متصل به ترانس و قله ppm ۴/۱۳ مربوط به $-CH_2OH$ متصل به سیس است). گروه هیدروکسیل‌آلیلی نیز در ناحیه ۲ تا ۲/۴ ppm ظاهر شده است. مطابق جدول (۴) نوع پروتون و محدوده قله‌های مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده آورده شده است.

۳-۳ بررسی احتمال اتصال با توجه به ریزساختار

ساختار مولکولی مربوط به پیش‌پلیمر HTPB تولیدشده به دو روش رادیکال آزاد (R45M) و آنیونی (Krasol LBH 3000-) در شکل (۵) نشان داده شده است.

ساختار انواع گروه‌های هیدروکسیل که توسط طیف‌سنجی ^{1}H NMR و ^{13}C NMR به‌دست آمده‌اند در شکل (۵) نمایش داده شده است. ساختارهای V، C و T به ترتیب نمایانگر سیس، وینیل و ترانس هستند. نتایج ریزساختار زنجیر اصلی و ساختار انواع گروه‌های انتهایی هیدروکسیل در انواع HTPB مطابق جدول (۵) گردآوری شده است.

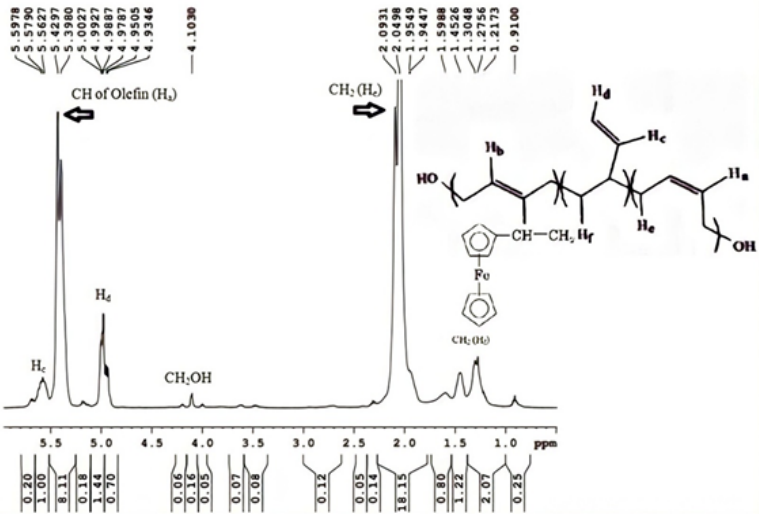
دو گونه تجاری از HTPB تحت عنوان R45M و R45HT، به‌عنوان بایندر در کامپوزیت پرانرژی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۹]. مطابق جدول (۶)، از بررسی طیف‌های به‌دست‌آمده می‌توان اطلاعات مفیدی نظیر نسبت ریزساختار زنجیر اصلی، نسبت به ریزساختار انواع



شکل۳ الف) طیف ^{1}H NMR نمونه HTPB، ب) طیف^{1}H NMR مخلوط کاتالیزور فروسنی

Figure 3 (a) ^{1}H NMR spectrum of HTPB sample, (b) ^{1}H NMR spectrum of ferrocene catalyst mixture.

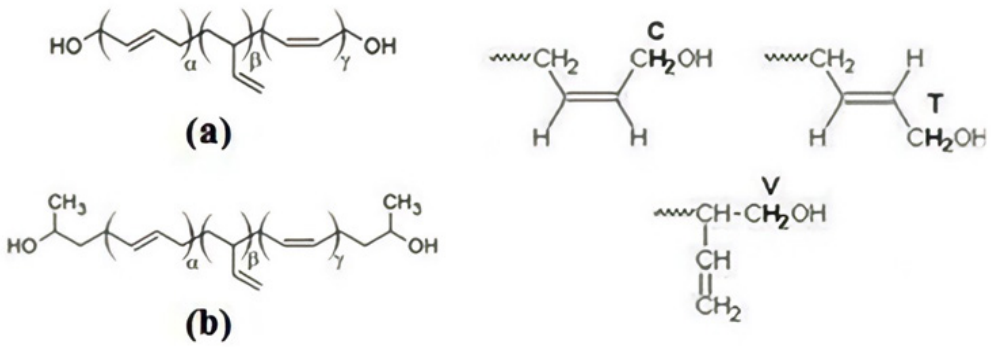
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۴ طیف ^{1}H NMR مخلوط کاتالیزور وینیل فروسنی
Figure 4. ^{1}H NMR spectrum of vinyl ferrocene catalyst mixture.

جدول۴ نوع پروتون و محدوده قله‌های مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده
Table4. Proton type and range of peaks related to prepared samples.

row	Proton type		Peak Range (ppm)				
			This research			Reference	
			HTPB+VF (06)	HTPB+F_c (05)	HTPB	[28]	[27]
1	Olefin protons Ha and Vinyl olefins H_c and H_d		4.82-5.75	4.82-5.75	4.90-5.80	4.85-5.72	4.03-5.38
2	Group – CH_2OH	Vinyl	4.02	4.01	4.01	4.08	4.03
		Trans	4.13	4.12	4.12	4.11	4.09
		Cis	4.21	4.20	4.20	4.13	4.16
3	Aliphatic uncoated protons		2.10	2.10	2.10	2.63	2.09



شکل ۵ ساختار مولکولی مربوط به پیش‌پلیمر HTPB تولیدشده به دو روش (الف) رادیکال آزاد و (ب) آنیونی، انواع ساختار گروه‌های هیدروکسیل انتهایی در HTPB
Figure 5.Molecular structure of HTPB prepolymer produced by two methods (a) free radical and (b) anionic, Types of structure of terminal hydroxyl groups in HTPB.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۵ اطلاعات مربوط به بررسی طیف ^{1}H NMR
Table5. Information on ^{1}H NMR spectrum review.

Row	Sample	HTPB type	Main chain microstructure (%)			Hydroxyl microstructure (%)			Reference
			Cis	Trans	Type of hydroxyl	Cis	Trans	Vinyl	
1	LBH-2000	Anionic	-	-	Secondary OH	9.6	21.9	68.4	[29]
2	LBH-3000	Anionic	-	-	Secondary OH	11.4	23.1	65.5	[29]
3	HTPB	Free radical	19.4	59.6	Primary OH	14.4	57.6	28	[29]
4	HTPB-R45M	Free radical	20.7	57.8	Primary OH	52.3	14.3	33.4	[30]
5	HTPB-R45M	Free radical	57.8	56.7	Primary OH	18.1	45.8	24.2	[30]
6	HTPB-R45M	Free radical	17.2	67.7	Primary OH	12.5	62.5	25	In this research

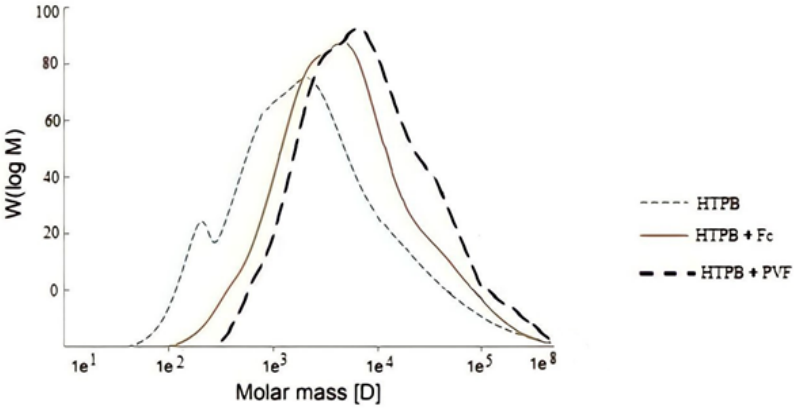
جدول ۶ اطلاعات مربوط به بررسی طیف ^{1}H NMR
Table 6. Information on ^{1}H NMR spectrum review.

Row	Sample	Main chain microstructure (%)			Hydroxyl microstructure (%)		
		Cis	Trans	Vinyl	Cis	Trans	Vinyl
1	HTPB	17.23	67.67	15.1	12.5	62.5	25
2	HTPB-g-Fc	20.91	64.49	14.6	44	44	12
3	HTPB-g-PVF	21.94	64.15	14	46.07	42.05	11.25

گروه‌های انتهایی هیدروکسیل را با استناد به روش ذکر شده در مرجع به‌دست آورد [۳۰].

امروزه مشخص شده است که خواص HTPB تا حد زیادی تحت‌تأثیر ریزساختارهای زنجیر اصلی آن است. کاهش محتوای وینیل، منجر به کاهش گرانروی و بهبود خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود. رزین با محتوای بالای سیس، دمای انتقال شیشه پایین‌تری دارد و انعطاف‌پذیری آن در دماهای پایین بهتر است [۳۱].

با توجه به جداول ارائه شده در فوق مشخص شد که HTPB استفاده شده در این پژوهش تفاوت‌های بسیاری با دو HTPB ذکر شده دارد. محتوای ترانس در پژوهش کم شده که می‌توان احتمال داد که نشانی از وصل شدن فروسن و وینیل‌فروسن به آن است و اگر این احتمال بررسی شود می‌توان گفت که فروسن و وینیل‌فروسن روی ساختار ترانس قرار گرفته است.



شکل ۶ سوانگاری‌سنجی‌های GPC سه نمونه HTPB، فروسنی و وینیل‌فروسنی
Figure 6. GPC chromatograms of three examples of HTPB, ferrocene and vinyl ferrocene.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۳-۴ آزمون سوانگاری GPC

در شکل (۶) منحنی‌های مربوط به GPC سه نمونه HTPB و کامپوزیت پرانرژی بر پایه مخلوط کاتالیزور فروسنی و وینیل‌فروسنی قابل مشاهده است.

در منحنی GPC تغییرات وزن مولکولی مشخص است. با توجه به مراجع می‌توان دریافت که با افزایش میزان اتصال، جرم مولکولی سنگین‌تر شده و به همین علت متوسط وزنی وزن‌مولکولی افزایش می‌یابد. همچنین باتوجه به افزایش میزان اتصالات عرضی متوسط عددی وزن‌مولکولی هم رو به افزایش است. بررسی‌ها در این پژوهش نشان می‌دهد که افزایش ارتفاع و پهن‌تر شدن نمودار GPC به علت افزایش PDI است که البته هر دو پارامتر تاثیرگذار روی PDI در حال افزایش است ولی نسبت افزایش متوسط وزنی وزن‌مولکولی بسیار بیشتر از افزایش متوسط عددی وزن‌مولکولی است. در جدول (۷) متوسط عددی و وزنی همچنین میزان PDI قابل مشاهده است که با مراجع بررسی‌شده منطبق است [۳۲].

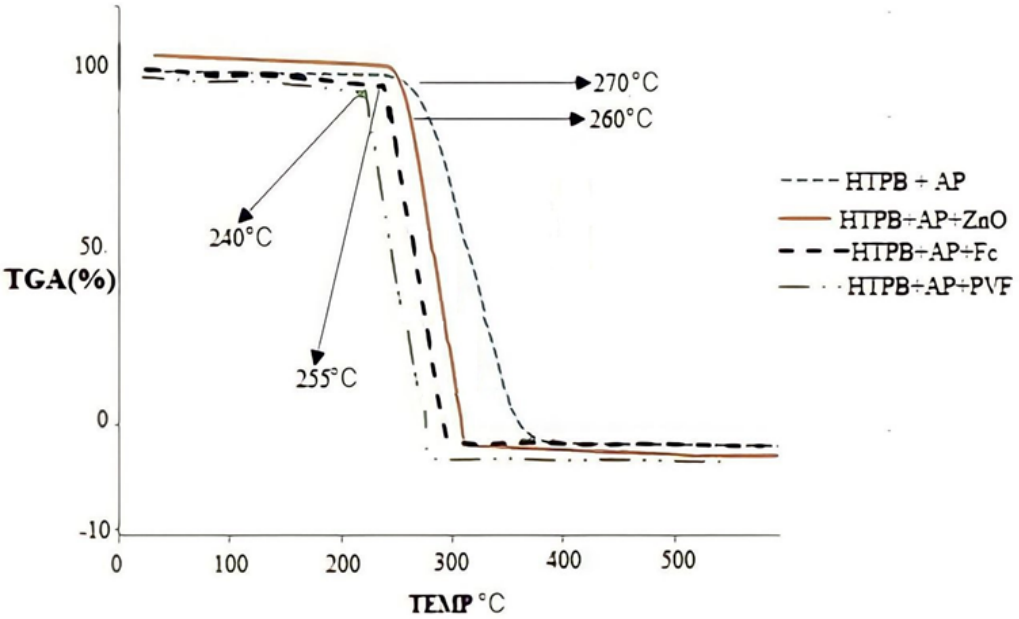
۳-۵ نتایج و بررسی آزمون وزن‌سنجی حرارتی TGA

چهار نمونه مختلف با درصد اجزای مشخص تهیه و تحت آزمون TGA قرار گرفته است که در جدول (۸) قابل‌مشاهده است. یکی از نمونه‌ها بدون کاتالیزور و نمونه‌های دیگر شامل کاتالیزورهای اکسیدروی (ZnO)، مخلوط کاتالیزور فروسنی و وینیل‌فروسنی است. علت استفاده از این کاتالیزورها مقایسه خواص حرارتی دو نمونه کاتالیزور متداول با مخلوط کاتالیزور تهیه‌شده وینیل‌فروسنی است. شکل (۷) نمودار چهار منحنی TGA را نشان می‌دهد.

جدول ۷ متوسط وزنی و عددی وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی (PDI)

Table 7. Weight and number average molecular weight and polydispersity index (PDI)

Sample	PDI	M_n	M_w	PDI
HTPB	2.24	5907	13261	2.24
HTPB-g-Fc	2.92	5919	17528	2.92
HTPB-g-PVF	2.99	7502	22431	2.99



شکل ۷ گرماسنجی‌های TGA چهار نمونه مختلف در حضور و عدم حضور کاتالیزور نرخ سوزش

Figure 7. TGA thermograms of four samples in the presence and absence of burning rate catalysts.

در بررسی و تحلیل نمودارهای چهار نمونه مختلف TGA مشاهده می‌شود که نمونه اول که بدون کاتالیزور است در دمای ۲۷۰ °C قله تخریب مشاهده شده است. منحنی دوم که شامل نمونه همراه با کاتالیزور اکسیدروی است در دمای ۲۶۰ °C قله تخریب آن مشاهده شده است، منحنی سوم که شامل نمونه کاتالیزور فروسن در دمای ۲۵۵ °C تخریب شده است و منحنی چهارم که شامل نمونه حاوی آلیاژ کاتالیزور وینیل فروسنی است در دمای ۲۴۰ °C قله تخریب آن مشاهده شده است. هدف از وارد

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۸ درصد کاهش دما
Table 8. Samples used in TGA.

Temperature decrease rate (%) Temperature decrease percentage: Temperature changes / maximum temperature × 100	Reference		
	[28]	[33]	In this research
	9	11	12

کـردن مخلـوط کاتالیزورهـای نرخ‌سـوزش در فرمول‌بنـدی کامپوزیت‌هـای پرانـرژی افزایـش سـرعت سـوزش و بـه دنبـال آنِ آزادشـدن انـرژی در دمـای پایین‌تـر اسـت کـه مسـتقیماً عملکـرد کامپوزیـت پرانـرژی را تحت‌تأثیـر قـرار می‌دهـد. مقایسـه گرماسـنج‌های موجـود در نمونه‌هـای بـالا نشـان می‌دهـد در نمونـه حـاوی کاتالیـزور، آغـاز و پایان فراینـد تجزیـه حرارتـی AP بـه دمـای پایین‌تـر منتقـل شـده اسـت کـه می‌توانـد مربـوط بـه حضـور کاتالیـزور در نمونـه باشـد. از ایـن رو می‌تـوان دریافـت کـه نمونـه تهیه‌شـده مـورد نظـر در ایـن مقالـه بـه نسـبت کاتالیزورهـای دیگـر مناسـب‌تر بـوده و نـرخ سـوزش را به‌طـور قابل‌ملاحظـه‌ای بـالا می‌بـرد. بـا بررسـی مراجـع دیگـر معلـوم می‌شـود کـه عمومـاً کاتالیزورهـای نـرخ سـوزش بـا کاهـش دمـای تخریـب عملکـرد کامپوزیـت پرانـرژی را بهبـود داده کـه ایـن ادعـا بـا مراجـع بررسی‌شـده مطابقـت دارد (جـدول (۸)).

نتیجه‌گیری

۱- اسـتفاده از کاتالیـزور به‌عنـوان افزودنـی در فرمول‌بنـدی کامپوزیـت پرانـرژی، روشـی مناسـب بـرای افزایـش نـرخ سـوزش اسـت.

۲- کاتالیزورهـای فروسـنی بـه علـت فراریـت بـالا و همچنیـن معضـل مهاجـرت، کاتالیـزور مناسـبی بـرای افزایـش نـرخ سـوزش نیسـتند.

۳- بـرای گریـز از مشـکل مهاجـرت و فراریـت کاتالیزورهـای نـرخ سـوزش مشـتقات فروسـنی بـا وزن مولکولـی بالاتـر و توزیـع مولکولـی پهن‌تـر پیشـنهاد شـده اسـت.

۴- بـا بررسـی آزمون‌هـای حرارتـی مشـخص می‌شـود کـه دمـای تخریـب AP بـا توجـه بـه نـوع عملکـرد کاتالیـزور می‌توانـد کاهـش یابـد کـه ایـن خـود مطلـوب بـوده و باعـث بهبـود عملکـرد حرارتـی موردنظـر می‌شـود.

۵- بـا بررسـی وزن مولکولـی نمونه‌هـای مختلـف فروسـنی و مشـتقات فروسـنی پیوندخـورده بـا HTPB مشـخص می‌شـود کـه متوسـط وزنـی وزن مولکولـی و متوسـط عـددی وزن‌مولکولـی آن بـه نسـبت بـالا مـی‌رود. علـت افزایـش وزن مولکولـی اتصـال مـاده موردنظـر بـا پلیمـر HTPB اسـت و علـت بالارفتـن متوسـط وزن عـددی کاتالیـزور افزایـش اتصـالات عرضـی اسـت.

۶- بـا بررسـی آزمون‌هـای حرارتـی مشـخص می‌شـود نمونه‌هـای حـاوی کاتالیـزور غیرپلیمـری نسـبت بـه نمونـه حـاوی کاتالیـزور پلیمـری عملکـرد نامطلوبـی دارد.

۷- بـا توجـه بـه ریزسـاختارها مشـخص شـد کـه محتـوای ترانـس کـم شـده و اگـر اتصالـی صـورت بگیـرد احتمـال اتصـال بیشـتر روی ایـن قسـمت انجـام می‌شـود.

۸- از میـان نمونه‌هـای سـنتز شـده بهتریـن نمونـه مربـوط بـه مخلـوط کاتالیـزور وینیل‌فروسـنی بـود کـه بهتریـن عملکـرد در آزمـون حرارتـی همـراه بـا AP را داشـت.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

مراجع

[1] Cho B.S. and Noh S.T., Thermal Properties of Polyurethane Binder with 2-(Ferrocenylpropyl) Dimethylsilane-grafted Hydroxyl-terminated Polybutadiene, Journal of Applied Polymer Science, 121(6), 3560-8, 2011.

[2] Joseph G., Klaubert E.C., John SR., Solid Composite Propellants Containing Burning Rate Catalysts. US Pat. 3,386,869, 1968.

[3] Gao J.M., Wang L., Yu H.J., Xiao A.G., Ding W.B., Recent Research Progress in Burning Rate Catalysts. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 36(5), 404-9, 2011.

[4] Gao J., Wang L., Tai Y.L., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W., Study on Poly(erro-cenylsilane) and its Promotive Effect to Decomposition of Ammonium Perchlorate. Journal of Propulsion and Power, 27(5), 1143-5, 2011.

[5] Pang W., Li Y., DeLuca L.T., Liang D., Qin Z., Liu X., Xu H. and Fan X., Effect of Metal Nanopowders on the Performance of Solid Rocket Propellants: A Review. Nanomaterials, 11(10), 2749, 2021.

[6] Elbasuney S. and Yehia M., Ferric Oxide Colloid: A Novel Nano-Catalyst for Solid Propellants. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30(3), 706-713, 2020.

[7] Vara J.A., Dave P.N. and Chaturvedi S., Investigating Catalytic Properties of Nanoferrites for Both AP and Nano-AP Based Composite Solid Propellant. Combustion Science and Technology, 193(13), 2290-2304, 2021.

[8] Chen T., Hu Y.W., Zhang C. and Gao Z.J., Recent Progress on Transition Metal Oxides and Carbon-Supported Transition Metal Oxides as Catalysts for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. Defence Technology, 17(4), 1471-1485, 2021.

[9] Ukhin K.O., Kondrashova N.B., Valtsifer V.A., Oshchepkova T.E., Savastyanova M.A., Strelnikov V.N. and Mokrushin I.G., Metal Oxides/Carbon Black (MOs/CB) Composites and Their Effect on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 46(11), 1696-1708, 2021.

[10] Gromov A.A., Slusarsky K.V., Sergienko A.V., Popenko E.M., Dzidziguri E.L., Larionov K.B. and Mishakov I.V., Aluminized Solid Propellants Loaded with Metals and Metal Oxides: Characterization, Thermal Behavior, and Combustion. In Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application (pp. 157-182). Springer, Singapore, 2020.

[11] Kretić D.S., Veljković I.S., Đunović A.B. and Veljković D.Ž., Chelate Coordination Compounds as a New Class of High-Energy Materials: The Case of Nitro-Bis (Acetylacetonato) Complexes. Molecules, 26(18), 5438, 2021.

[12] Amin B.U., Yu H., Wang L., Fahad S., Nazir A., Haq F., Mahmood S., Uddin M.A., Shen D. and Liang R., Synthesis and Anti-migration Studies of Ferrocene-Based Amides as Burning Rate Catalysts. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 31(6), 2511-2520, 2021.

[13] Zhang M., Zhao F., Wang Y., Chen X., Pei Q., Xu H., Hao H., Yang Y. and Li H., Evaluation of Graphene-Ferrocene Nanocomposite as Multifunctional Combustion Catalyst in AP-HTPB Propellant. Fuel, 302, 121229, 2021.

[14] Usman M., Yu H., Wang L., Titinchi S., Khan A., Nazir A., Elshaarani T., Fahad S. and ul Amin B., Synthesis of Poly (2-(Methacryloyloxy) Ethyl Ferrocene Carboxylate-Co-Glycidyl Methacrylic Acid) S and their Anti-Migration and Burning Rate Catalytic Properties. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1-18, 2021.

[15] Dubey B.L., Nath N., Tripathi A., Tiwari N. Catalysed Combustion of Ammonium Perchlorate, Polystyrene and their Composite Propellants. Indian Journal of Engineering Material and Science, 1, 341-349, 1994.

[16] Grythe K.F., Hansen F.K. Diffusion Rates and The Role of Diffusion in Solid Propellant Rocket Motor Adhesion. Journal of Applied Polymer Science, 103(3), 1529-38, 2007.

[17] Tang P., Yang B., Li R., Wang Y., Li X. and Yang G., Ti3C2 MXene: A Reactive Combustion Catalyst for Efficient Burning Rate Control of Ammonium Perchlorate Based Solid Propellant. Carbon, 186, 678-687, 2022.

[18] Xu S., Pang A.M., Wang Y., Pan X.Z., Li S.W., Li H.T. and Kong J., A Review on the Use of Burning Rate Suppressants in AP-Based Composite Propellants. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 47, e202000327, 2022.

[19] Yadav N., Srivastava P.K. and Varma M., Recent Advances in Catalytic Combustion of AP-Based Composite Solid Propellants. Defence Technology, 17(3), 1013-1031, 2021.

[20] Kishore K., Verneker V.P., Sunitha M.R. Effect of Catalyst Concentration on Burning Rate of Composite Solid Propellants. AIAA Jour-

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

nal, 15(11), 1649-51, 1977.
[21] Pittman C.U. Location of Action of Burning Rate Catalysts in Composite Propellant Combustion. AIAA. Journal, 7(2), 328- 34, 1969.
[22] Andreev B.Y., Dyagileva L.M., and Feklisov G.I. The thermal stability of ferrocene. Doklady Akademii Nauk, 158(6), 1348-1351. Russian Academy of Sciences, 1964.
[23] Kebritchi A., Investigation of Ferrocene Polymers as Catalysts for High Energy Composites. Iranian Journal of Research and Development of Polymer Technology, 4(1), 45-59, 1395.
[24] Stephens W.D., Ashmore C.I., Atlantic Research Corp, Assignee. Solid Propellant Containing Diferrocenyl Ketone. US Pat. 4,318,760, 1982.
[25] Ghanegharebagh M., Synthesis of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene Resin (NHTPB) Composites, M.Sc. Thesis, Imam Hossein University, February 2018.
[26] Osborn SW., Solid Composite Propellants with Salts of Ferrocene Monosulfonic Acid as Burning Rate Modifiers. US Pat. 3,607,471, 1971.
[27] Ashmore C.I., Combs Jr C.S., Stephens W.D., Solid Propellant Having Incorporated Therein A Ferrocene Combustion Catalyst. US Pat. 4,108,696, 1978.
[28] Teymooriofrad R., Parchebaf M., Rahimpoor K., Aghaeipoor A., A Novel Method for Synthesis of 4-Hydroxybutylferrocene as Precursor in Butacene Synthesis, Journal of Energetic Materials, 12 (1), 3-10, 2017.
[29] Mahanta A.K. and Pathak D.D., HTPB-polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant, Rijeka, Croatia, 1, 229-262, 2012.
[30] Vilar W.D., Menezes S.M., Akcelrud L. Characterization of Hydroxyl-terminated Polybutadiene. Polymer Bulletin, 33(5), 563-70, 1994.
[31] Zhou Q., Jie S. and Li B.G. Preparation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene with High Cis-1,4 Content. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 17884-17893, 2014.
[32] Subramanian K., Synthesis and Characterization of Poly(vinyl ferrocene) Grafted Hydroxyl-Terminated Poly(butadiene): A Propellant Binder with a Built-In Burn-Rate Catalyst. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37(22), 4090-9, 1999.
[33] Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T.L. Burning-rate Enhancement of A High-energy Rocket Composite Solid Propellant based on Ferrocene-grafted Hydroxyl-terminated Polybutadiene Binder. Journal of Applied Polymer Science, 119(5), 2517-24, 2011.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]